Belichtung ungesättigter Ketone bei Gegenwart von Uranylsalzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

vereinigten Friedrichs-Universität

Halle-Wittenberg

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL

vorgelegt von

Franz Korn

aus **Burg** (Bez. Magdeburg).

Halle a. S.
Hofbuchdruckerei C. A, Kaemmerer & Co.
1911.

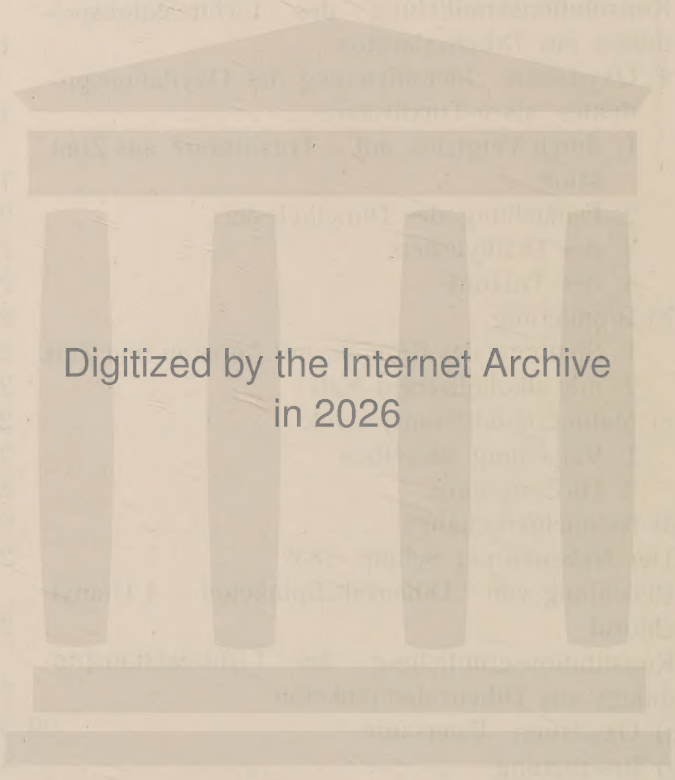
Referent: Prof. Dr. **Vorländer.**

Meinen lieben Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitung und theoretischer Teil 7
B. Experimenteller Teil 13
I. Belichtung von 2 Dibenzalaceton — 1 Uranylchlorid — 2 Essigsäure 13
II. Konstitutionsermittelung des Lichtreaktionsproduktes aus Dibenzalaceton 15
a) Oxydation. Identifizierung des Oxydationsproduktes als α-Truxillsäure 16
1. durch Vergleich mit α-Truxillsäure aus Zimtsäure 19
2. Darstellung des Dimethylesters 20
3. des Diäthylesters 20
4. des Truxons 21
b) Bromierung 21
1. Spaltung des Bromids mit Antimon und Zink 22
2. mit alkoholischem Kali 22
c) Malonesteradditionsprodukt 23
1. Verseifung desselben 25
2. Di-Essigsäure 25
d) Ketoneigenschaften 26
III. Der Nebenkörper Schmp. 183° 27
IV. Belichtung von 2 Dibenzaladipinketon — 1 Uranylchlorid 28
V. Konstitutionsermittelung des Lichtreaktionsproduktes aus Dibenzaladipinketon 29
a) Oxydation: Estersäure 29, 30
b) Bromierung 31



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0044

Einleitung und theoretischer Teil.

Uber die Einwirkung der Lichtstrahlen auf anorganische und organische Verbindungen sind in den letzten Jahren eine große Anzahl von Beobachtungen veröffentlicht worden. Von den organischen Verbindungen weiß man, daß sie je nach den Versuchsbedingungen durch das Sonnenlicht oxydiert, reduziert, gespalten oder polymerisiert werden können.

Bekannt sind von den Erscheinungen der Polymerisation die Übergänge von

Anthracen[1]) in Dianthracen,
Styrol[2]) in Metastyrol,
Propiolsäure[3]) in Trimesinsäure,
Zimtsäure[4]) in α-Truxillsäure u. a.[5])

Es sind dies alles Erscheinungen, bei denen die Doppelbindungen bezw. dreifachen Bindungen durch Addition in einfachere übergeführt werden. Zugleich verwandeln sich die gefärbten Körper durch Polymerisation in farblose.

Indessen dürfen diese Resultate nicht zu der Annahme verleiten, daß beim Belichten ungesättigter Verbindungen ausschließlich polymere Produkte entstehen. Es ist eine bekannte Tatsache, daß dabei auch andere Reaktionen eingeleitet werden, z. B. die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure, ferner der Allozimtsäure in die gewöhnliche

1) Ber. 26, R. 547.
2) C. B. 99. II. 1117.
3) Baeyer, Ber. 19, 2185.
4) Riiber, C. B. 02. II. 1045.
5) Vergl. ferner Zeitschrift f. Elektroch. 14. S. 473 ff., C. B. 07. II. 968. C. B. 02, II. 1047.

Zimtsäure. Auch können Phototropieerscheinungen auftreten, wie sie Stobbe[1]) beim Bestrahlen des α-Anisyl-δ-phenylbutadiëndicarbonsäureanhydrids beschrieben hat.

Die bisherigen Belichtungsversuche sind in der verschiedensten Weise variiert worden. Man setzte den Körper einmal trocken, dann in Suspension oder vollkommen gelöst, den verschiedenartigsten Strahlen aus und erhielt naturgemäß immer andersartige Produkte.

Ciamician und Silber[2]) haben viel mit alkoholischen Lösungen gearbeitet und dabei meist Reduktionsvorgänge wahrgenommen, während sich gleichzeitig der Alkohol zu Acetaldehyd oxydierte. Besonders interessant sind ihre Untersuchungen über einige Ketone. Es verwandelten sich bei der Bestrahlung

Chinon in Chinhydron und Hydrochinon,
Benzophenon in Benzpinakon,
Benzil in Benzilbenzoin.

In einem indifferenten Lösungsmittel dagegen, wie Benzol, bemerkten sie nur eine rein polymerisierende Lichtwirkung. So gewannen sie aus Stilben das dimere Distilben.[3])

Alle diese Versuche hatten indes nur wenig praktischen Wert, da die Belichtungsdauer stets eine viel zu lange war und sich meist über mehrere Monate erstreckte. Deswegen kamen sehr bald verschiedene Forscher auf den Gedanken, Katalysatoren zu Hilfe zu nehmen. Vornehmlich benutzte man Uranylsalze und Ferrisalze,[4]) dann aber auch Brom und Jod.[5]) Dabei stellte sich nun heraus, daß diese Reagenzien eher oxydativ als katalytisch wirkten. Neuberg[6]) erhielt beim Belichten wässriger Uransalzlösungen Aldehyde

1) C. B. 04. II. 327.
2) C. B. 02. I. 1190.
3) C. B. 03. I. 160. Vergl. auch Klinger, Lieb. Ann. 1888, Bd. 249, S. 137, wo beschrieben ist, wie die Art des Lösungsmittels den jeweiligen Verlauf der Reaktion beeinflußt.
4) Benrath, Journ. pr. Ch. II. 72. 220.
5) Liebermann, Ber. 1895. Bd. 28. S. 1443.
6) C. B. 08. II. 1485.

aus Alkoholen, Oxyaldehyde und Oxyketone aus Polyalkoholen; Oechsner de Coninck[1]) fand, daß sich eine Lösung von Uranisulfat in Glykol unter Bildung von Uranosulfat grün färbte.

Nur wenige Tatsachen waren bekannt, wo die Uransalze wirklich rein katalytisch wirken: Zersetzung von Ameisensäure, Oxalsäure, Bernstein-, Wein- und Zitronensäure. Bei einer Untersuchung von Verbindungen ungesättigter Ketone mit Uranylsalzen fanden Vorländer und Praetorius,[2]) daß auch die Additionsprodukte von Ketonen mit Uranylchlorid lichtempfindlich sind, ohne daß bei der Belichtung das Uransalz chemisch verändert wird.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer setzte ich diese Belichtungsversuche fort. Die Reaktion verläuft innerhalb weniger Tage und liefert neue Umwandlungsprodukte der α-ungesättigten Ketone, deren Zusammensetzung ich ermittelt habe.

Bei meinen Versuchen ging ich aus von den beiden Additionsprodukten

2 Dibenzalaceton — 1 Uranylchlorid — 2 Essigsäure
und 2 Dibenzaladipinketon — 1 Uranylchlorid,

welche Praetorius genauer beschrieben hat. Bei der Belichtung in Eisessig-Suspension verwandelt sich das Dibenzalaceton-Uranylchlorid in ein dimolekulares Keton, welches die Zusammensetzung des Dibenzalacetons behalten hat. Die Gesetzmäßigkeiten, die sonst bei Polymerisationen auftreten, habe ich auch hier beobachtet z. B. höheren Schmelzpunkt, geringere Löslichkeit und geringere Reaktionsfähigkeit im Verhältnis zum monomolekularen Körper; ferner die Fähigkeit, durch Destillation wieder in das Ausgangsprodukt zurückzugehen: Das dimolekulare Keton konnte wieder in Dibenzalaceton übergeführt werden, allerdings nur unter Zersetzung der Hauptmenge des Belichtungsproduktes.

---

1) C. B. 05. II. 1228.
2) Dissert. Halle 09.

Das Uranylchlorid wird bei der Belichtung abgespalten und findet sich unverändert in der Mutterlauge. Zum Beweis wurde diese mit einer neuen Menge Keton versetzt, wobei sich sofort wieder das ursprüngliche Additionsprodukt mit Uranylchlorid bildete. Der neu entstandene Körper war frei von Uran, Chlor und Essigsäure.

In der weiteren Untersuchung habe ich mich bemüht, die Konstitution des neuen dimolekularen Produktes zu ermitteln.

Die Oxydation mit Chromsäure ergab Benzoësäure, Kohlensäure und α-Truxillsäure, deren Konstitutionsformel nach Liebermann die folgende ist:

$$\begin{array}{l} HOOCCH - CHC_6H_5 \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5CH - CHCOOH \end{array}$$

Dem neuen Umwandlungsprodukt könnte eine der folgenden Formeln zukommen:

1. $$\begin{array}{l} C_6H_5CH - CHCOCH = CHC_6H_5 \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5CH - CHCOCH = CHC_6H_5 \end{array}$$

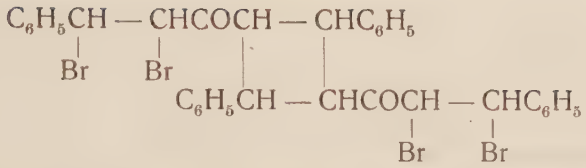
2. $$\begin{array}{l} C_6H_5CH = CHCOCH - CHC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad C_6H_5CH - CHCOCH = CHC_6H_5 \end{array}$$

Formel 1 ist unmöglich, weil bei der Oxydation β-Truxillsäure

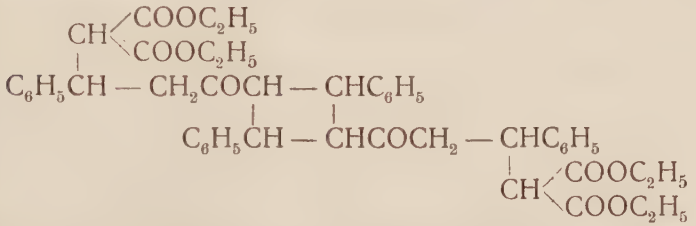
$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - CHCOOH \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5CH - CHCOOH \end{array}$$

hervorgehen müsste; dagegen gibt Formel 2 ohne weiteres eine Erklärung für die Entstehung von α-Truxillsäure, Benzoësäure und Kohlensäure.

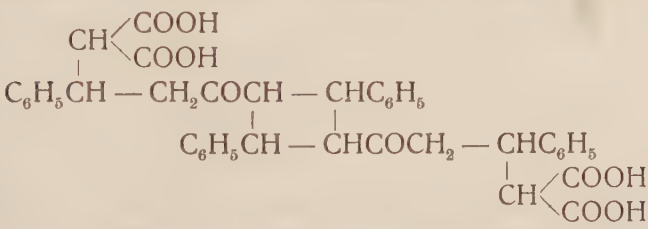
Gemäß dieser Formel hat der Körper noch 2 Doppelbindungen, und ich fand in Wirklichkeit, daß er imstande ist, 4 Atome Brom zu addieren:



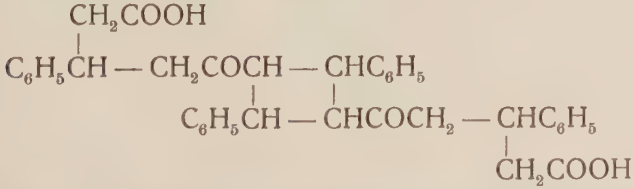
Daß nun die beiden ungesättigten Bindungen tatsächlich in α-β-Stellung zur betr. Carbonylgruppe stehen, habe ich durch Anlagerung von 2 Molekülen Natriummalonester bewiesen. Nur α-β-Doppelbindungen geben solche Additionsprodukte:



Beim Verseifen dieses Esters erhielt ich eine unbeständige, wahrscheinlich vierbasische Di-Malonsäure



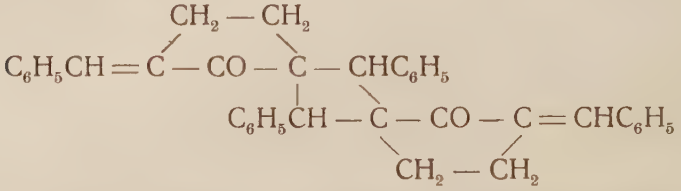
die beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in eine zweibasische Di-Essigsäure übergeht:



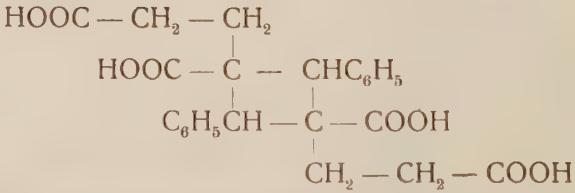
Diese Di-Essigsäure ist beständig und läßt sich titrieren, wobei das gefundene Äquivalentgewicht mit dem berechneten leidlich übereinstimmt.

Von dem dimolekularen Keton ein krystallisiertes, für die Analyse geeignetes Phenylhydrazon, Oxim oder Semicarbazon darzustellen, ist nicht gelungen. Der Grund mag darin liegen, daß Ketone, deren eine oder andere α-Stellung substituiert ist, sich oft schwer mit Carbonylreagenzien umsetzen.

In ähnlicher Weise habe ich das Belichtungsprodukt aus Dibenzaladipinketon untersucht. Es ist wahrscheinlich gleichfalls dimolekular:



Bei der Oxydation entsteht eine vierbasische Säure, vermutlich:



Verestert man jetzt diese Säure, so werden von den 4 vorhandenen Carboxylgruppen nur 2 angegriffen; es bildet sich eine Estersäure. Aus der Formel ist zu ersehen, daß die Verbindung 2 Carboxyle enthält, deren Nachbarstellungen besetzt sind. Solche Carbonsäuren werden erfahrungsgemäß nicht oder nur schwer esterifiziert.

Experimenteller Teil.

I. Belichtung von 2 Dibenzalaceton — 1 Uranylchlorid — 2 Essigsäure.

Zur Herstellung größerer Mengen des Lichtreaktionsproduktes braucht man nicht das fertige Additionsprodukt in reiner Form darzustellen. Es diente folgende Methode:

50 g Dibenzalaceton und
85 g Uranylchlorid $UO_2Cl_2 + 3H_2O$

werden in je $^1/_2$ Liter Eisessig eventuell unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und die Lösungen wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt. Beim Vereinigen der beiden hellgelben Flüssigkeiten schlägt die Farbe sofort in dunkelgelb um. Nach einiger Zeit, schneller beim Reiben mit einem Glasstabe scheiden sich orangefarbige Blättchen des Additionsproduktes aus. Nach Verlauf von einer Viertelstunde ist die Krystallisation beendet und die überstehende Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt.

Um die Belichtung möglichst schnell durchzuführen, gießt man die Suspension des Additionsproduktes zweckmäßig in mehrere flache Glasschalen sog. Kulturschalen und setzt sie den direkten Sonnenstrahlen aus. Je intensiver die Strahlung, desto eher entfärbt sich die Oberflächenschicht und nimmt dabei einen gelblich-weißen Ton an. Durch öfteres Umrühren mit einem Glassstabe sorgt man dafür, daß die ganze Krystallmasse gleichmäßig belichtet wird. Erst wenn diese sich homogen gelblich weiß gefärbt hat, was bei Sonnenschein im Sommer nach 2—3 Tagen der

Fall ist, wird die Belichtung unterbrochen. Das Umwandlungsprodukt wird von der durch harzige Schmieren braungefärbten Mutterlauge abgesaugt, einige Male mit Eisessig und zum Schluß mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ca. 45 g. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder, was vorteilhafter ist, aus Amylacetat, erhält man den von Praetorius beschriebenen, bei 245° schmelzenden Körper ganz rein in weißen Prismen.

Änderte ich die Mengenverhältnisse der reagierenden Substanzen, nahm ich z. B. nur die halbe Menge Uransalz, so war die 3-fache Zeit, also mehr wie eine Woche zur Bestrahlung nötig. Eine solch lange Belichtungsdauer hatte aber zur Folge, daß die Umwandlung durch zunehmende Braunfärbung der Lösung gehemmt und dadurch unvollständig wurde.

Außer Eisessig versuchte ich als Lösungsmittel Milchsäure, Buttersäure und Propionsäure, konnte aber in keinem Fall zu dem genannten Lichtreaktionsprodukt gelangen. Die Milchsäure oxydierte sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd und unter gleichzeitiger Bildung von Uranosalz. Es schieden sich hier wie auch bei der Buttersäure geringe Mengen einer dunklen, flockigamorphen Masse ab. Die Propionsäure dagegen lieferte einen zitronengelb gefärbten Niederschlag — vielleicht ein Additionsprodukt —, das aber selbst nach einer mehrwöchentlichen Belichtung unverändert blieb.

Noch auf anderem Wege hoffte ich das Lichtreaktionsprodukt zu erhalten, hatte aber keinen Erfolg:

a) Dibenzalaceton + Eisessig + Uranylacetat.

Gesättigte Lösungen von 2 Mol. Dibenzalaceton und 1 Mol. Uranylacetat in Eisessig wurden vereinigt und der bräunliche Niederschlag z. T. unter Einleiten von Chlorwasserstoff einige Tage belichtet. Es resultierten jedoch nur dunkelgefärbte, verharzte Massen.

b) Dibenzalaceton + Eisessig + Chlorwasserstoff.

Bei gänzlichem Fehlen des Uransalzes gab eine Eisessiglösung des Ketons, als sie nach dem Sättigen mit Chlorwasserstoff belichtet wurde, keine Fällung, sondern sie färbte sich gleichfalls dunkelbraun.

II. Konstitutionsermittelung des bei 245° schmelzenden Lichtreaktionsproduktes.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech und in der Kupferoxydperle erwies sich der Körper, welcher der Kürze wegen in der folgenden Beschreibung als Diketon bezeichnet wird, als frei von Uran und Chlor. Beim Schmelzen färbt er sich, wie Praetorius[1]) schon angibt, zunächst gelb und beginnt dann zu destillieren. Aus dem Destillat schieden sich die tafelförmigen, gelben Prismen des Dibenzalacetons ab, welches auf einem Tonteller abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 111°—112° zeigte. Mit Uranylchlorid gab es wieder das charakteristische lichtempfindliche Additionsprodukt.

Für das Diketon gibt Praetorius mehrere Analysenzahlen an, die aber untereinander recht abweichen. Ich habe diese Werte nachgeprüft und dabei Folgendes gefunden: Der mehrere Male teils aus Eisessig, teils aus Amylacetat umkrystallisierte Körper war ziemlich schwer verbrennlich.

0,2144 g Substanz gaben		0,6809 g CO_2	
		0,1276 g H_2O	
0,2241 g „ „		0,7106 g CO_2	
		0,1300 g H_2O	
Gefunden:		86,61 % C	86,48 % C
		6,66 % H	6,49 % H
Berechnet:	$(C_{17}H_{14}O)_2$	87,10 % C	
		6,04 % H.	

1) Dissertation.

Unter Berücksichtigung der von Praetorius gefundenen Moleculargewichtswerte 419 und 429 gegen 468 (theoretisch) hat der Körper annähernd die Zusammensetzung eines bimolekularen Dibenzalacetons.

a) Oxydation des Belichtungsproduktes.

In einer Stöpselflasche von 1 Liter Inhalt werden 10 g des Belichtungsproduktes in 500 g Eisessig suspendiert, und in diese Suspension unter Umschütteln 50 g Chromsäureanhydrid in kleinen Portionen eingetragen. Unter Erwärmung geht die Reaktion vor sich. Dabei bilden sich gleichzeitig beträchtliche Mengen Kohlendioxyd, sodaß die Flasche öfters geöffnet werden muß, um den Druck herauszulassen. Damit die Reaktionstemperatur nicht wesentlich über 50° steigt, kühlt man die Flasche durch Einstellen in kaltes Wasser. Innerhalb einer halben Stunde ist die Oxydation meist beendet, was sich daran zu erkennen gibt, daß sich der suspendierte Körper in der warmen Mischung gelöst und die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Die Flüssigkeit selbst darf nicht grüngefärbt erscheinen, sondern muß noch einen bräunlichen Ton haben, zum Zeichen, daß genügend Chromsäureanhydrid verwendet wurde.

Nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser extrahiert man die Lösung mit Amylacetat und schüttelt die Acetatlösung mit überschüssiger Sodalösung wiederholt und kräftig durch. Aus letzterer, die durch gelöstes Chromhydroxyd meist etwas grün gefärbt ist, fällt man durch Übersättigen mit Salzsäure die bei der Oxydation entstandenen sauren Reaktionsprodukte aus. Sie erwiesen sich als ein Gemenge von Benzoësäure und α-Truxillsäure. Nach eintägigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt und solange wiederholt mit heißem Wasser aufgekocht und filtriert, bis die leichtlösliche Benzoësäure vollkommen entfernt ist. Diese scheidet sich aus dem Waschwasser beim Erkalten wieder aus und kann durch

ihren Schmelzpunkt 120°, sowie durch die Äthylesterprobe identifiziert werden. Ausbeute 3 g Rohprodukt.

Die α-Truxillsäure wird am besten durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig rein dargestellt. Ihr Schmelzpunkt 274° stimmte mit dem von C. Liebermann angegebenen vollkommen überein.

Weitere Versuche, aus der Chromsäurelösung noch andere Oxydationsprodukte zu isolieren, führten zu keinem Ergebnis. Wurde die Oxydation in der Wärme ausgeführt, so entstanden harzige Nebenprodukte, die die Ausbeute wesentlich beeinträchtigten.

Identifizierung der α-Truxillsäure.

Von der so gewonnenen Säure wurden zunächst einige weitere Eigenschaften festgestellt. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig. In alkoholischer Lösung gibt sie mit Eisenchlorid keine Färbung. Versuche, die Säure durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure zu spalten, mißlangen. Wird die Säure aus Methylalkohol umkrystallisiert, so entstehen monokline Prismen, die an der Luft fast augenblicklich verwittern. Äthylalkohol und Eisessig veranlaßten zwar die Bildung ähnlicher Krystalle, jedoch ohne Gehalt an Krystallalkohol resp. Krystallessig.

Die Bestimmung des Krystallmethylalkohols führte ich quantitativ auf folgende Weise durch:

In einem Präparatengläschen löste ich die Säure in einer reichlichen Menge reinen Methylalkohols. Über das Gläschen wurde eine größere Krystallisierschale gestülpt, doch so, daß sie an 3 Stellen von je einem flachen Tonscherben gestützt, noch genügenden Luftzutritt gestattete. Dadurch erzielte ich eine ganz allmähliche Verdunstung des Alkohols und gleichzeitig die Züchtung relativ großer, bis 5 mm langer und 1 mm dicker Krystalle. Diese wurden, als sie in hinreichender Anzahl vorhanden waren, auf einem Tonteller abgepreßt und sofort in ein tariertes Röhrchen eingefüllt. Die Krystalle, welche noch schön durchsichtig ge-

blieben waren, wurden im verschlossenen Röhrchen gewogen und im Trockenschrank mehrere Stunden lang bei 200° getrocknet.[1])

Bei der Wägung ergab sich ein Gewichtsverlust von 18,2%, das entspricht 2 Molekülen Krystallalkohol.

Angewandt 0,2810 g krystallisierte Säure
erhalten 0,2282 g verwitterte „

Gewichtsverlust 0,0528 g = 18,2%

Berechnet für 2 Moleküle 18,0%.

Daß der beim Erhitzen entweichende Stoff in der Tat Methylalkohol ist, habe ich vorher qualitativ festgestellt, indem ich die sorgfältig abgepreßten Krystalle im Reagenzglas erhitzte und zugleich eine angewärmte reduzierte Kupferdrahtspirale einführte. Dabei wurde der Methylalkohol zu Formaldehyd oxydiert.

Die Analyse der Säure ergab Folgendes:

0,2491 g Substanz gaben 0,6594 g CO_2
0,1317 g H_2O
0,2630 g „ „ 0,6982 g CO_2
0,1368 g H_2O

Gefunden: 72,20% C 5,92% H
72,40% C 5,82% H

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$: 72,94% C 5,44% H

0,2054 g Säure, gelöst in 30 ccm Weingeist + 40 ccm Wasser verbrauchten 18,35 ccm Barytlösung

Korrektur f. d. Säuregehalt des Lösungsmittels	0,34	„	„
bleiben	18,01	„	„
0,2008 g Säure verbrauchten . . .	18,30	„	„
Korrektur	0,34	„	„
bleiben	17,96	„	„

Faktor der Barytlösung 0,0744.

1) Beim bloßen Aufbewahren im Exsiccator verlieren die Krystalle nur einen Teil ihres Krystallalkohols.

Gefundenes Äquivalentgewicht: 153 und 150.
Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$: 148.

Weiter wurde die Verbindung als α-Truxillsäure identifiziert durch folgende Versuche:

1. Sie wurde verglichen
   a) mit einer von mir aus Zimtsäure nach dem Riiberschen Verfahren[1]) hergestellten α-Truxillsäure,
   b) mit käuflicher α-Truxillsäure.
2. Ihre Ester haben übereinstimmende Schmelzpunkte und Krystallformen mit den von Liebermann dargestellten α-Truxillsäuredialkylestern.
   Dimethylester[2]) Schmp. 174°.
   Diäthylester[3]) Schmp. 146°.
3. mit rauchender Schwefelsäure entsteht Truxon Schmp. 290°.

1. Darstellung von α-Truxillsäure aus Zimtsäure.

Auf der inneren Seite der Glasscheibe eines Kopierrahmens (Größe 9 × 12 cm) werden 10 g Zimtsäure in möglichst dünner Schicht ausgebreitet. Darüber deckt man einen Bogen glattes Pergamentpapier und verschließt den Rahmen. Um die Luftfeuchtigkeit, Regen etc. von der Säure fernzuhalten, verkittet man zweckmäßig die Glasscheibe und alle sonstigen Ritzen des Rahmens mit gewöhnlichem Fensterkitt. Darauf wird der so präparierte Rahmen 9 Wochen lang an einen freien sonnigen Ort gestellt.

Nach Ablauf dieser Zeit hat sich die Zimtsäure gelblich gefärbt zum Zeichen, daß sie verändert worden ist. Das Gemenge von entstandener Truxillsäure und unverändert gebliebener Zimtsäure wird zur Entfernung der letzteren wiederholt mit Wasser ausgekocht und filtriert, zum Schluß

1) C. B. 02 II. 1045.
2) Ber. 22, 127.
3) Ber. 22, 784.

mit Äther gewaschen. Der Rückstand bestand aus ca. 5 g Truxillsäure (Rohprodukt), welche ich durch Umkrystallisieren aus Eisessig rein erhielt. Schmp. 274°.

Mit dieser so gewonnenen Säure, sowie mit einer kleinen Menge von C. A. F. Kahlbaum bezogenen α-Truxillsäure verglich ich meine aus dem Belichtungsprodukt hergestellte hochschmelzende Säure, wobei ich fand, daß Krystallform und Schmelzprobe bei allen dreien übereinstimmten.

Bei dieser Gelegenheit beobachtete ich, daß auch die käufliche, sowie die aus Zimtsäure selbst dargestellte Truxillsäure nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol die oben beschriebenen Verwitterungserscheinungen aufwiesen. Bisher fehlte darüber eine Angabe in der Literatur.

Einige Salze, die ich aus meiner Truxillsäure erhielt, stimmten in ihren Haupteigenschaften mit den von Liebermann dargestellten überein. Das Silber- und Bleisalz waren beides weiße, flockige Körper, von denen das erstere in Ammoniak löslich, aber nicht lichtempfindlich war. Das Kupfersalz war mit blauer Farbe leicht löslich.

2. Der Dimethylester.

Eine Lösung von 1 Teil meiner hochschmelzenden Säure in 5 Teilen Methylalkohol wurde mit 1 Teil conc. Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Sobald das Gemisch ins Sieden kam, fiel der in Methylalkohol schwerlösliche Ester in glänzenden Krystallen ziemlich voluminös aus; langgestreckte Prismen; Schmp. 174°.

3. Der Diäthylester.

entsteht analog, aber erst nach 1—2 stündigem Kochen und ist in Alkohol leichter löslich; dünne Nadeln; Schmp. 145° bis 146°.

4. Überführung der Säure in Truxon.

1 Teil Säure wurde in 20 Teile rauchende Schwefelsäure eingetragen und die klare Lösung auf Eisstückchen gegossen. Es entstand ein gelblicher Niederschlag, der zur Entfernung von unveränderter Säure mit verd. Ammoniak ausgekocht wurde. Aus Eisessig umkrystallisiert, zeigte er Krystallform und Schmelzpunkt 289°—290° des Truxons.

b) Bromierung des Lichtreaktionsprodukts aus Dibenzalaceton.

In einem Kolben von 100 ccm Inhalt wurde 1 g des Produktes in 75 ccm Chloroform gelöst. Hierzu ließ ich aus einer Bürette 11,5 ccm einer Bromchloroformlösung, die in 50 ccm Chloroform 1 ccm Brom gelöst enthielt — entsprechend 2 Mol. Br_2 — zufließen. Das rotbraune Flüssigkeitsgemisch hatte sich nach 15 stündigem Stehen im diffusen Tageslichte fast ganz entfärbt, ein Zeichen dafür, daß das Brom verbraucht worden war. Nach dem Abdunsten des Chloroforms im Vacuumexsiccator verblieb ein rötlichweißer Rückstand, der durch geringe Mengen Harz verunreinigt war. Durch abermaliges Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Weingeist erhielt ich das Bromid ganz reinweiß. Unter dem Mikroskop erkannte ich kleine Nadeln, die meist büschelig angeordnet waren. Bei 198° - 199° schmolz der Körper unter Zersetzung zu einer braunroten Flüssigkeit. Die Kupferperle erzeugte beim Erhitzen eine dauernde grüne Flammenfärbung. Ausbeute an Rohprodukt 1,8 g.

Bei wiederholten Versuchen zeigte es sich, daß für die Bromierung schon eine Suspension des Ketons in Chloroform genügte. Nach 15 stündigem Stehen hatte sich alles klar gelöst. Das hatte den Vorteil, daß einerseits mit viel weniger Lösungsmittel gearbeitet werden konnte, und daß anderseits das Reaktionsprodukt direkt mit Weingeist unter Sparung des vorherigen Abdunstens gefällt werden konnte.

0,1876 g Substanz gaben 0,3530 g CO_2
0,0637 g H_2O.
Bei der Brombestimmung nach Carius gaben
0,1706 g Substanz 0,1636 g AgBr.

Gefunden: 51,32 % C
3,80 % H
40,80 % Br.
Berechnet für $C_{34} H_{28} O_2 Br_4$: 51,77 % C
3,57 % H
40,58 % Br.

Das Tetrabromid ist leichtlöslich in Chloroform und Toluol, schwerlöslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Amylacetat, Essigester, Benzol. Im Gegensatz zum ursprünglichen Diketon gibt es mit conc. Schwefelsäure keine Färbung.

1. Tetrabromid + Antimon oder Zink.

Eine Lösung des Bromides in Toluol wurde das eine Mal mit überschüssigem Antimonpulver, das andre mal mit Zinkspäne mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dabei färbte sich die Lösung dunkelbraun. Nach dem Abfiltrieren und Verdünnen des Toluols mittels Petroläther fielen die wohlbekannten Nadelbüschel des unveränderten Bromids Schmp. 197° aus.

2. Tetrabromid + 4 Mol. Natriumäthylat resp. alkohol. Kali.

In einem Kolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflußkühler wurde eine Suspension von 2,3 g Tetrabromid in 50 ccm absol. Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Während des Siedens ließ ich aus dem Trichter 50 ccm einer Natriumäthylatlösung (enthaltend 0,25 g metallisches Natrium) langsam zutropfen. Dabei ging das Bromid in Lösung, und diese färbte sich dunkelrot. Nach einstündigem

Kochen wurde die Lösung abgekühlt, vom ausgeschiedenen Bromnatrium abfiltriert und mit wenigen Tropfen Essigsäure neutralisiert. Schließlich wurde der Alkohol abdestilliert, und es hinterblieb ein braunrotes Öl, welches beim Schütteln mit Äther und Wasser vollkommen von ersterem gelöst wurde. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erstarrte es zu einer festen bröckligen, braunen Masse.

Zu dem gleichen Resultat gelangte ich bei Anwendung von alkoholischem Kali, sowie beim 6 stündigen Erhitzen des Bromids mit gesättigtem alkoholischen Ammoniak im Bombenrohr.

G. Meyer[1]) hatte beim Kochen des Dibenzalacetontetrabromids mit alkoholischem Kali ein ähnliches Produkt erhalten, welches er durch Spalten mit Salzsäure in ein Pyronderivat zerlegen konnte. In der Absicht, ein ähnliches Spaltungsprodukt zu gewinnen, versuchte ich die Bromidharze sowohl mit Salzsäure (spez. Gew. 1,1) als auch mit conc. Kalilauge zu verändern. Indessen schien das Harz, welches beim Kochen zu einem Öl schmolz, gar nicht angegriffen zu werden; denn beim Abkühlen erstarrte es wieder. Weder die Salzsäure, noch die Kalilauge hinterließen beim Ausäthern einen Rückstand.

c) Malonesteradditionsprodukt aus 1 Mol. Diketon + 2 Mol. Natriummalonester.

In 25 ccm über Pottasche getrocknetem Alkohol werden 0,4 g met. Natrium gelöst und hierzu 3,2 g frisch destillierter Malonester gegeben. In diese Mischung trägt man 1 g trockenes Diketon ein und erhitzt das Ganze $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, der mit einem aufgesteckten Chlorcalciumrohr versehen ist. Bei dem Kochen verschwindet das Diketon sehr bald, während gleichzeitig entstehende Natriumverbindungen der Flüssigkeit eine eigen-

1) Dissert Halle 08.

artig schillernde Trübung erteilen. Spritzt man nach dem Erkalten gerade soviel Wasser hinzu, bis durch Lösung der Natriumverbindungen die Trübung verschwindet, so färbt sich die Flüssigkeit gelblich, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Malonesteranlagerungsprodukt in Form eines dicken weißen Breies ab. Beim Übersättigen mit Essigsäure und Verdünnen mit viel Wasser verwandelt sich dieser Brei in dicke Flocken, die leicht filtriert werden können. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol + Äther schmilzt die Verbindung bei 127°—128°. Es sind büschelförmig angeordnete Nadeln, die in conc. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löslich sind. Beim Glühen hinterläßt der Körper keinen Rückstand, in Soda ist er unlöslich.

Bei der Versuchsanordnung machten sich folgende Eigentümlichkeiten bemerkbar:

1. Geringe Spuren Feuchtigkeit genügten, um die Bildung des Additionsproduktes zu verhindern und das bereits entstandene zu verseifen;

2. Nimmt man nur die theoretisch berechnete Menge Natrium und Malonester, so wird das Diketon kaum verändert. Es war nötig, einen beträchtlichen Überschuß von Natriummalonester zu verwenden.

3. Säuert man gleich nach beendetem Kochen an, oder verdünnt sofort mit viel Wasser, so erhält man stets eine milchige Trübung, aus der sich selbst nach mehrtägigem Stehen höchstens minimale Mengen klebriger Flocken abscheiden. Versucht man diese Milch auszuäthern, so erhält man nach dem Verdunsten des Äthers ein gelbliches malonesterhaltiges Öl.

Die Analyse des Malonesterproduktes liefert folgende Zahlen:

0,1762 g	Substanz	gaben	0,4712 g CO_2
			0,1081 g H_2O
0,2150 g	„	„	0,5745 g CO_2
			0,1302 g H_2O

Gefunden:	72,93 % C	72,88 % C
	6,86 % H	6,78 % H
Berechnet für $C_{48} H_{52} O_{10}$		73,06 % C
		6,65 % H

1. Verseifung des Malonesteradditionsproduktes.

2 g dieser Verbindung wurden in Weingeist gelöst und mit wässriger Kalilauge im Überschuß versetzt. Nach 10 Minuten langem Kochen war die Verseifung schon durchgeführt. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel die entstandene Di-Malonsäure als weiße gallertartige Masse aus. Sie wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Beim Liegen an der Luft nahm sie sehr bald eine gelbliche Farbe an und zersetzte sich. Die Zersetzung wurde beschleunigt, wenn ihr noch Salzsäure, die von unvollständigem Auswaschen herrührte, anhaftete. Ich erhielt 0,8 g Säure, die unscharf zwischen 155° und 160° unter Zersetzung schmolz.

Die Säure zersetzte sich bereits während des Aufbewahrens im Exsiccator und konnte daher nicht analysiert werden.

2. Überführung der Di-Malonsäure in eine Di-Essigsäure.

Die gewonnene Di-Malonsäure wird in ein Reagenzglas gefüllt und im Paraffinbad allmählich erhitzt. Sobald der Schmelzpunkt erreicht ist, beginnt die Substanz sich unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung zu zersetzen und braun zu färben.

Sobald die Gasentwicklung aufhört, löst man die entstandene Di-Essigsäure in verd. Alkohol und versetzt mit Barytwasser im Überschuss. Dabei bleibt das Baryumsalz der neuen Säure in Lösung, während die Harze sich ausscheiden und abfiltriert werden können. Aus dem Filtrat wird die Di-Essigsäure mittels Salzsäure ziemlich rein ausgefällt. Für analytische Zwecke krystallisierte ich sie wieder-

holt aus Alkohol und Äther um; Schmp. 215° unter Zersetzung.

0,2074 g Säure gelöst in 30 ccm Weingeist und 25 ccm Wasser verbrauchten 9,27 ccm Barytlösung

Korrektur 0,20 „ „

bleiben 9,07 „ „

Faktor der Barytlösung 0,0743.

Gefundenes Äquiv. Gewicht 307.

Berechnet für $^1/_2$ ($C_{38}H_{36}O_6$) 294.

Die vorhandene Menge genügte leider nicht zu einer Elementaranalyse.

d) Diketon + Phenylhydrazin.

Man löst 0,2 g Diketon unter Erwärmen in 10 ccm Eisessig und spritzt hierzu soviel heißes Wasser, bis gerade eine Trübung entsteht. Unter Zufügung von 2 g Phenylhydrazin erhitzt man die Mischung $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde lang im Wasserbade. Dabei fällt schon nach kurzer Zeit ein flockiger, gelber Körper aus, und die Flüssigkeit färbt sich gelbbraun. Er wird abfiltriert und mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen. Nach wiederholtem Umlösen aus Aceton scheidet er sich in amorphen Flocken ab, die den unscharfen Schmelzpunkt 220°—225° haben.

Diketon + Hydroxylamin.

Als ich versuchte, das Diketon zu oximieren, erhielt ich bei der Zimmertemperatur kein Resultat. Erhitzte ich dagegen das Keton mit alkalischer Hydroxylaminlösung, so entstand in der Hauptsache ein weißer amorpher Körper (optisch isotrop), der durch keines der bekannten Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen war. Er schmolz unscharf bei 110°.

Diketon + Semicarbazid.

Die dritte Reaktion auf die Ketogruppe führte gleichfalls nicht zum gewünschten Resultat. Ich gewann bei

diesem Verfahren allerdings einen gutkrystallisierenden Körper; dieser aber war, wie die Berlinerblauprobe und die Methode von Will-Varrentrapp zeigten, merkwürdigerweise stickstoff frei. Auch durch Kochen mit Salzsäure ließ er sich nicht spalten.

2 g Semicarbazidhydrochlorid wurden in wenigen Tropfen Wasser gelöst, hierzu 50 ccm Eisessig und 2 g wasserfreies Natriumacetat gegeben. Schon beim Schütteln in der Kälte, besser beim Erwärmen, trat die Abscheidung von Kochsalz ein, welches durch Filtrieren entfernt wurde. Das Filtrat kochte ich .unter Zugabe von 1 g Diketon 4 Stunden am Rückflußkühler, bis alles gelöst war. Dabei färbte sich die Flüssigkeit gelb. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, der in sehr geringer Menge ausgeschiedene Körper abfiltriert und aus Weingeist umkrystallisiert: Schmp. 182°. Da er stickstoff frei war, wurde er nicht weiter untersucht.

III. Der Nebenkörper Schmp. 183°.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß ich bei dem Belichtungsprozeß als Nebenprodukt den von Praetorius[1]) kurz gekennzeichneten bei 183° schmelzenden Körper erhalten habe. Da ich stets die Belichtungsbedingungen so getroffen hatte, daß in der Hauptsache und — wie die Ausbeute zeigt — nahezu quantitativ das Diketon entstand, so gewann ich den Nebenkörper nur in recht geringer Menge. Aus der bei der Belichtung teilweise verharzten Eisessigmutterlauge erhielt ich ihn, genau wie Praetorius, durch Fällen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff. Aus sehr lange belichteten Mutterlaugen resultierte überhaupt nur Harz. Die Krystallform,

1) Dissertation 1909.

weiße, mikroskopische Nädelchen, sowie der Schmelzpunkt stimmten mit den früheren Angaben überein:

0,1831 g Substanz gaben 0,5832 g CO_2
0,1085 g H_2O

Gefunden: 86,87 % C 6,63 % H.

Der Körper scheint danach eine ähnliche Zusammensetzung zu haben wie das Hauptprodukt (Diketon).

IV. Belichtung von 2 Dibenzalcyklopentanon — 1 Uranylchlorid in Eisessig.

50 g Dibenzalcyklopentanon[1]) wurden in $^1/_2$ l Eisessig suspendiert und mit einer Lösung von 40 g Uranylchlorid in der gleichen Menge Eisessig vereinigt. Unter Abscheidung des ziegelroten Additionsproduktes löste sich das Keton, wobei der überstehende Eisessig fast gänzlich entfärbt wurde.

Beim Belichten verfuhr ich in ähnlicher Weise wie beim Dibenzalaceton. Es war auffällig, daß diesmal trotz gleicher Lichtintensität die Zersetzung des Additionsproduktes viel länger, ungefähr 12—14 Tage dauerte. Das Polymerisationsprodukt war fast farblos und wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Aus Eisessig krystallisierte es in farblosen Prismen, die so aneinandergelagert waren, daß sie verzweigte Bäumchen oder Ähren bildeten. Der Schmelzpunkt 248° stimmte mit dem von Praetorius gefundenen überein.

Inbezug auf seine Eigenschaften ist noch Folgendes zu ergänzen: Der Körper ist schwerlöslich in Alkohol, Äther, Essigester, Eisessig, Benzol, Äthylenbromid; leichtlöslich in Chloroform, Nitrobenzol, Toluol, Amylacetat, Chlorbenzol.

1) Dargestellt nach Vorländer und Hobohm, Ber. 29, 1837.

Sehr rein erhielt ich ihn durch Lösen in Chloroform oder Toluol und Ausfällen mit Benzol, wobei er sich vollkommen frei von harzigen Beimengungen ausschied. In Alkalien und Säuren löste er sich nicht und wurde durch diese Agenzien beim Kochen auch nicht gespalten.

0,1952 g Substanz gaben 0,6261 g CO_2
0,1113 g H_2O
0,4294 g „ „ 1,3758 g CO_2
0,2446 g H_2O
Gefunden: 87,49 % C 6,38 % H
87,38 % C 6,37 % H
Berechnet für $(C_{19} H_{16} O)_2$ 87,65 % C 6,15 % H

Oxydation zu Di-Glutarsäure.

Der Oxydationsversuch wurde in allen Einzelheiten genau so wie beim Lichtreaktionsprodukt aus Dibenzalaceton durchgeführt. Ich erhielt aus 10 g Keton 6 g Gesamtsäure. Von dieser waren 4,7 g Benzoësäure und der Rest Di-Glutarsäure. Letztere krystallisierte aus Aceton in ovalen Blättchen, die meist kreuzförmig verwachsen waren. Schmp. 280°—282° unter Bräunung. Färbte sich mit kalter conc. Schwefelsäure schwach gelbrot.

In Wasser ist sie etwas leichter löslich als Truxillsäure, aber immerhin noch so schwer — in 1 Liter ca. 0,5 g —, daß es sich für das Umkrystallisieren nicht eignet. Aus Acetonwasser scheidet sich die Säure in sternförmigen Gebilden aus.

0,2029 g Säure gelöst in 20 ccm Weingeist + 30 ccm Wasser verbrauchten 12,85 ccm Barytlösung
Korrektur 0,10 „ „
bleiben 12,75 ccm Barytlösung
Faktor der Barytlösung 0,1188.

Gefundenes Äquiv. Gew. 133.
Berechnet auf $^1/_4$ $(C_{24}H_{24}O_8)$ 110.

0,2198 g Substanz gaben		0,5267 g CO_2
		0,1121 g H_2O
0,2124 g „	„	0,5074 g CO_2
		0,1102 g H_2O
Gefunden:	65,35 % C	65,15 % C
	5,70 % H	5,79 % H
Berechnet für	$C_{24}H_{24}O_8$	65,45 % C
		5,45 % H

V. Diglutarsäuredimethylester (Estersäure).

3,5 g Diglutarsäure werden in 50 ccm Methylalkohol, gelöst, der 2 Tage lang über Pottasche gestanden hat und frisch destilliert worden ist. Man gibt 5 ccm conc. Schwefelsäure hinzu und kocht das Ganze während 5 Stunden am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr. Dabei scheidet sich schon ein Teil der entstehenden Estersäure aus, während sich gleichzeitig die Lösung infolge geringer Harzbildung bräunlich färbt. Nach beendeter Reaktion wird die Mischung mit überschüssiger Sodalösung versetzt und von ausgeschiedenen Verharzungsprodukten abgesaugt. Beim Ansäuern fällt die Estersäure aus und kann durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Eisessig gereinigt werden. Sie bildet durchsichtige kleine Rhomben, die bei 240° zu sintern beginnen und bei 245°—247° unter Zersetzung schmelzen.

0,2030 g Säure gelöst in 50 ccm Weingeist + 50 ccm Wasser verbrauchten	7,87 ccm Barytlsg.
Korrektur	0,30 „ „
	7,57 ccm Barytlsg.

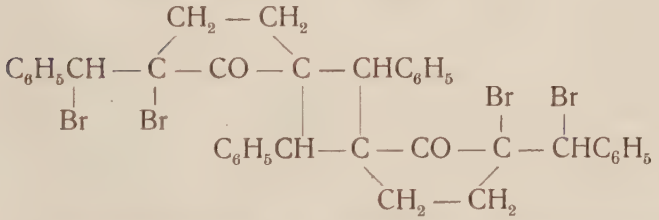
0,2020 g Säure verbrauchten 7,85 ccm Barytlsg.
Korrektur 0,30 „ „
7,55 ccm Barytlsg.

Faktor der Barytlösung 0,1194.
Gefundenes Äquiv. Gewicht 224, 224.
Berechnet für $^1/_2$ ($C_{26}H_{28}O_8$) 234.

0,2337 g Substanz gaben 0,5683 g CO_2
0,1325 g H_2O
0,1900 g „ „ 0,4626 g CO_2
0,1071 g H_2O

Gefunden: 66,32 % C 66,40 % C
6,34 % H 6,30 % H
Berechnet für $C_{26}H_{28}O_8$: 66,66 % C
5,98 % H.

Bromierung des Diketons II.



Zu einer Suspension von 2 g Diketon in 50 g Schwefelkohlenstoff ließ ich aus einer Bürette 20,5 ccm (= 2 Mol Br_2) einer Bromschwefelkohlenstofflösung fliessen, die in 50 ccm 1 ccm Brom enthielt. Nach eintägigem Aufbewahren im Dunkeln war das Diketon verschwunden, und die Lösung hatte sich entfärbt. Durch Fällen mit Petroläther erhielt ich 3,2 g des rohen Tetrabromids, welches, aus Chloroform-Weingeist umkrystallisiert, in ziemlicher Reinheit erhalten wurde. Die weißen Nadeln schmolzen bei 201°—203°.

Die Brombestimmung nach Carius ergab aus
0,2033 g Substanz 0,1830 g Ag Br.
0,1983 g „ 0,1782 g „

Gefunden: 38,30% Br u. 38,24% Br.
Berechnet für $C_{38} H_{32} O_2 Br_4$: 38,09% Br.
0,2095 g Substanz gaben 0,4147 g CO_2
0,0714 g H_2O
Gefunden: 53,98% C
4,13% H.
Berechnet: 54,29% C 3,81% H.

Dibenzalacetontetrabromid + Benzol + Aluminiumchlorid.

10 g Bromid wurden in 150 g Benzol suspendiert und mit 20 g trockenem Aluminiumchlorid versetzt. Dabei ging das Bromid in Lösung, indem sich gleichzeitig die Mischung braunrot färbte. Das Reaktionsprodukt wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und die fluoreszierende Benzollösung abgedunstet. Dabei verblieb ein gelbrotes Öl, welches einen angenehmen Geruch besaß. Es wurde im Paraffinbade bei 15 mm Druck, 140°—145° Außentemperatur und 122°—123° Innentemperatur fraktioniert. Ausbeute: 1 g farbloses, halogenfreies Öl, welches in kaltem Wasser erstarrte. Lange prismatische Nadeln vom Schmp. 25,5—26°. Der Körper roch nach Orangen, war in Soda unlöslich und wurde durch conc. Schwefelsäure nicht entfärbt. Er bestand aller Wahrscheinlichkeit nach aus Diphenylmethan.

Zu einem negativen Ergebnis führten auch die Versuche mit dem Tetrabromid des Dibenzalcyklopentanons, Benzol und Aluminiumchlorid.

Dibenzalcyklopentanontetrabromid + alkohol. Kali.

10 g Bromid wurden in 50 ccm Weingeist suspendiert und am Rückflußkühler gekocht. Während des Siedens ließ ich aus einem Tropftrichter eine Lösung von 4 g Ätzkali in 50 ccm Weingeist — entsprechend 4 Mol KOH — zur Sus-

pension langsam zutropfen. Dabei löste sich das Bromid unter Abscheidung von Bromkalium. Nach einer Stunde wurde das Erhitzen unterbrochen und die Lösung filtriert, sodann mit wenig Essigsäure neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Das zurückbleibende braune Öl nahm ich mit Äther und Wasser auf, wobei sich im Äther ein gelbgefärbter Körper ausschied. Nach dem Filtrieren und Abdunsten des Äthers kam aus diesem noch die Hauptmenge derselben Verbindung heraus. Aus heißem Alkohol krystallisierte sie beim Erkalten in prächtigen, dunkelgelben haarförmigen Nadeln, die bei 145° schmolzen. Der Körper zeigte noch intensive Halogenreaktion mit Kupferoxyd.

Verwendete ich statt alkohol. Kali 2 Mol. Natriumäthylat, so verlief die Reaktion in der gleichen Weise. Bei Verdoppelung der Natriumäthylatmenge indessen erhielt ich ein ganz anderes Produkt. Es hinterblieb nach dem Abdestillieren des Alkohols ein braunes Öl, welches nicht erstarrte, und das sich auch bei 4 stündigem Kochen mit Salzsäure (spez. Gew. 1,1) am Rückflußkühler nicht veränderte. Es ballte sich nach dem Abkühlen zu harten braunen Klumpen zusammen, während die Salzsäure beim Ausäthern nur geringe Spuren von Benzoësäure hinterließ.

Dibenzaladipinketon + Benzolsulfinsäure.

1 g Keton und 1,2 g Benzolsulfinsäure (= 2 Mol) wurden getrennt in Benzol gelöst und beide Lösungen vereinigt. Nach 1 tägigem Stehen ließ ich das Benzol abdunsten, wobei ein gelbes Öl zurückblieb.

Dies erstarrte nach einigen Stunden und wurde zur Entfernung überschüssiger Benzolsulfinsäure zunächst mit Äther, dann mit Wasser gewaschen. Aus kochendem Weingeist, krystallisierte das Reaktionsprodukt in lanzettförmigen Krystallen, die meist scherenförmig angeordnet waren; Schmp. 154°.

Bei der Bestimmung im Silbertiegel mit Ätznatron gaben

0,2512 g Substanz 0,1589 g $BaSO_4$

Gefunden 8,68 % S

Berechnet für $C_{25}H_{22}O_4S$. 7,65 % S.

Das Keton hat also trotz zweier Doppelbindungen nur 1 Mol. Benzolsulfinsäure addiert.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Beginn des S.-S. 1910 bis Ende des S.-S. 1911 im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Vorländer, auf dessen Anregung die Arbeit entstanden ist, spreche ich für seine jederzeit liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Am 24. Mai 1887 wurde ich, Emil Wilhelm Franz Korn, als Sohn des Fabrikbesitzers Franz Korn in Burg bei Magdeburg, geboren. Ich besuchte 1 Jahr lang die Schule zu Trotha, darauf die Vorschule der Franckeschen Stiftungen zu Halle a. S. und schließlich die Städtische Oberrealschule daselbst, die ich Ostern 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich widmete mich dem Studium der Chemie an den Universitäten Freiburg und Halle. In Freiburg bestand ich am 28. Juli 1908 das anorganische, in Halle am 22. Dezember 1909 das organische Verbandsexamen und am 31. Juli 1911 das Rigorosum. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Freiburg:

Gattermann, Willgerodt, G. Meyer, Riesenfeld, Meigen, Himstedt;

In Halle:

Vorländer, Uphues, Lüdecke †, Boeke.

Ihnen allen bin ich zu stetem Dank verpflichtet.